

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-123925

(P2002-123925A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 1 1 B 5/708

G 1 1 B 5/708

5 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-313763(P2000-313763)

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 花井 和子

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム (参考) 5D006 BA09 FA02

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は経時による磁性層に含まれる強磁性金属粉末の酸化による劣化を抑制し、保存による磁気特性の劣化が防止された磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、強磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体において、当該磁性層中に酸性の吸着サイトを有する含窒素複素環式化合物を含有させたことを特徴とする磁気記録媒体。

BEST AVAILABLE COPY

18

THIS PAGE BLANK (CPTO)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に強磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体において、当該磁性層中に酸性の吸着サイトを有する含窒素複素環式化合物を含有させたことを特徴とする磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、支持体上に強磁性金属粉末と結合剤からなる磁性層を含む塗布層を設けた磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来技術】 塗布型磁気記録媒体はデータ用あるいはバックアップ用として用途を拡大している。磁性体として鉄を主成分とする合金であるメタル磁性体を用いられているが、これらの分野では保存性に関わる信頼性が非常に重要である。メタル磁性体は金属を用いているため酸化を受ける可能性があり、その対策として磁性体の表面を徐酸化し、さらにシランカップリング剤やチタンカップリング剤等の有機カップリング剤や、あるいは極性基を有する低分子の有機化合物やバインダーを吸着させて、磁性体の表面を被覆し、抗酸化性を向上させている。磁性層に有機化合物を配合すると耐食性が改良されるが、なかでもイミダゾールやトリアゾール等の含窒素複素環式化合物を磁性層に配合すると耐食性が改良されることが知られている。例えば、特開平5-54363号公報には、上記含窒素複素環式化合物及びアルケニルコハク酸又はその塩もしくはその無水物とスルホン酸金属塩基含有ポリウレタン樹脂及びスルホン酸金属塩基含有ポリ塩化ビニル共重合体樹脂並びに鉄を主成分とする強磁性合金粉末を含有する磁気記録媒体を開示している。しかし、最近の超微粒子金属磁性体を用いた磁気記録媒体については、含窒素複素環式化合物の耐食性の効果は充分ではない。この理由として、含窒素複素環式化合物は塩基性であるため、最近の塩基性サイトを多く有する磁性体に対して吸着量が低く、そのため磁性体の被覆が不充分であり効果が発揮されないものと考えられる。即ち、磁気記録媒体はますます高容量化、高密度化が求められ、磁性体は微粒子化されてきているが、磁性体の微粒子化による比表面積の増大により、磁性体はさらに酸化されやすい方向へ変化している。しかし信頼性の項目では、ますます長期にわたる保存安定性が求められてきており、さらなる抗酸化性の向上が求められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は経時による磁性層に含まれる強磁性金属粉末の酸化による劣化を抑制し、保存による磁気特性の劣化が防止された磁気記録媒体を提供することを課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、支持体上に強

磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体において、当該磁性層中に酸性の吸着サイトを有する含窒素複素環式化合物を含有させたことを特徴とする磁気記録媒体である。本発明の好ましい態様は次の通りである。

(1) 前記強磁性金属粉末の表面が、Alおよび/またはYをはじめとする希土類元素を含む焼結防止剤により処理が施されていることを特徴とする強磁性体である磁気記録媒体。

(2) 前記強磁性金属粉末の平均長軸長が0.04～0.10μmであることを特徴とする磁気記録媒体。

(3) 前記結合剤がスルホン酸基またはそれらの塩を含有する、ポリウレタン樹脂及びポリ塩化ビニル共重合体を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【0005】 本発明はピロール、イミダゾール、トリアゾールやテトラゾール等の含窒素複素環式化合物を、多くの塩基性サイトを有する最近の超微粒子強磁性金属粉末に吸着しやすくするため、含窒素複素環式化合物の骨格はそのままにして、さらに分子中に該磁性体の塩基性サイトに吸着しうる酸性の吸着サイトを設けた化合物を用いると強磁性金属粉末の耐食性が顕著に改善されることを見出したものである。即ち、本発明は、酸性の吸着サイトを有する含窒素複素環式化合物（以下、「本発明用環式化合物」という）を磁性層に含有させることを特徴とする。本発明用環式化合物が有する酸性の吸着サイトとは、強磁性金属粉末の塩基性サイトに吸着する性質を有した本発明用環式化合物の特定部位乃至基を指す。強磁性金属粉末の塩基性サイトとは、強磁性金属粉末表面に存在し、ステアリン酸を吸着する部位を言う。

【0006】 本発明用環式化合物の吸着サイトとして有用な官能基としては、例えば、-COOH、-OH（フェノール性）、-SH、-S-、-O-、エポキシ基、-PO(OH)2、-OPO(OH)2、-CONHOH、-SO3H等が挙げられる。これら吸着サイトは、本発明用環式化合物1分子当たり1個以上単独乃至種類を組み合わせたものが使用できる。また、環構造の異なる本発明用環式化合物を単独乃至組み合わせて用いることができる。上記酸性の吸着サイトが結合される含窒素複素環式化合物の複素環としては、通常、窒素原子を少なくとも一つ含有する5～6員環のものが挙げらる。また、該環の構成原子としては、炭素原子及び窒素原子が好ましいが、その他に任意のヘテロ原子、例えば、酸素原子、イオウ原子等が含有されてもよい。また、本発明用環式化合物の含窒素複素環部は、単環でも複素環でもよく、更に縮合環を有していてもよい。縮合環としては、炭素環式芳香環でも複素環でもよい。このような複素環としては、ピロール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール等を挙げることができる。

THIS PAGE BLANK (13PT0,

【0007】また、本発明用環式化合物は上記含窒素複素環を構成要素とする塩基性領域を大きくすると、酸性の吸着サイトによる強磁性金属粉末への吸着作用により本発明用環式化合物の強磁性金属粉末表面への被覆面積を大きくすることができるので、強磁性金属粉末の抗酸化性の向上により有効である。本発明用環式化合物の塩基性領域を大きくするには、1分子中に複数の含窒素複素環を設けることが挙げられる。

【0008】本発明用環式化合物が好適に用いられる強磁性金属粉末は、ステアリン酸吸着量が、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは $7 \sim 10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。また、強磁性金属粉末表面に存在する酸性サイトの指標となるステアリン酸吸着量は、好ましくは $1 \sim 4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは $1 \sim 3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。上記ステアリン酸吸着量を有した強磁性金属粉末としては、強磁性金属粉末の表面が、Alおよび/またはYをはじめとする希土類元素を含む焼結防止剤により処理が施されているものが例示され、表面にAlおよび/またはYをはじめとする希土類元素を含む酸化物層が形成されたものが好ましい。強磁性金属粉末は、Feを主成分とするものが好ましく、Fe 100原子%に対してAlを表面に $5 \sim 15$ 原子%、Yをはじめとする希土類元素は $1 \sim 15$ 原子%存在させたものが好ましい。Alおよび/またはYをはじめとする希土類元素を含む焼結防止剤により処理された強磁性金属粉末は、例えば、ゲータイトの懸濁液にAlを含む焼結防止剤、更にはYをはじめとする希土類元素の化合物等の水溶液を添加、混合し、これらの含有されたゲータイト懸濁液を調製し、該懸濁液を造粒、乾燥し、還元し、次いで徐酸化することにより得られる。

【0009】本発明用環式化合物はサイズの微小な強磁性金属粉末に好適であり、強磁性金属粉末の平均長軸長は $0.04 \sim 0.10 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.04 \sim 0.08 \mu\text{m}$ の範囲である。強磁性金属粉末のpHは7以上が好ましい。また、強磁性金属粉末としてはFeの20質量%以下の範囲内で、アルミニウム、ケイ素、硫黄、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、イットリウム、モリブデン、ロジウム、パラジウム、金、錫、アンチモン、ホウ素、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、銀、鉛、リン、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、テルル、ビスマス等を含ませることができる。また、強磁性金属粉末は、例えば、Fe 100原子%に対してCoが $10 \sim 40$ 原子%、Alが上記範囲、Yが $1 \sim 15$ 原子%含まれるものであることが、焼結を少なくして分散性に優れるという観点から好ましい。また、強磁性金属粉末が少量の水、水酸化物又は酸化物を含むものであってもよい。

【0010】また、強磁性金属粉末の平均長軸長が前記範囲でかつ結晶子サイズが $80 \sim 230 \text{\AA}$ であること

が、磁性粉末を高充填にしつつ、ノイズを低減させるという観点から好ましい。さらに、強磁性金属粉末は、抗磁力が $1500 \sim 3500 \text{Oe}$  ( $119 \sim 279 \text{kA/m}$ )であり、かつ飽和磁化( $\sigma_s$ )が $100 \sim 180 \text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ であることが、記録減磁損失を少なくし、かつ熱揺らぎによる磁化量低減を防ぐという観点から好ましい。さらに、強磁性粉末のBET法による比表面積(SBET)は、 $50 \sim 85 \text{m}^2/\text{g}$ であることが、適度な分散液粘度と結合剤との親和性という観点から好ましい。これらの強磁性金属粉末の製法は既に公知であり、本発明で用いる強磁性金属粉末についても公知の方法に従って製造することができる。

【0011】強磁性金属粉末の形状に特に制限はないが、通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状(紡錘状ともいう)及び板状のものが使用される。とくに針状又は紡錘状の強磁性粉末を使用することが好ましい。本発明用環式化合物は、強磁性金属粉末の種類によるが、好ましくは強磁性金属粉末100質量部に対して0.01~10質量部、更に好ましくは0.05~3質量部の範囲で用いる。本発明用環式化合物は、磁性塗料を調製するときに用いてもよいし、事前に強磁性金属粉末を本発明用環式化合物で処理したものを磁性塗料調製時に用いてもよい。処理の手段としては、公知の表面処理手段が適用でき、例えば、有機溶剤に本発明用環式化合物を溶解した溶液に強磁性金属粉末を浸漬させることなどが例示される。

【0012】本発明に用いられる結合剤としては、特に制限はないが、強磁性金属粉末の分散性を確保するためにスルホン酸基またはそれらの塩を含有する、ポリウレタン樹脂及びポリ塩化ビニル共重合体を含むことが好ましい。スルホン酸基またはそれらの塩を含有するポリウレタン樹脂の該ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用でき、東洋紡社製パイロンUR8200、UR8300、UR-8700等が例示される。

【0013】ポリウレタン樹脂中の水酸基の含有量は、1分子あたり3個~20個であるのが好ましく、より好ましくは1分子あたり4個~5個である。ポリウレタン樹脂の数平均分子量( $M_n$ )は $5000 \sim 100,000$ が好ましく、さらに好ましくは $10,000 \sim 50,000$ であり、特に好ましくは $20,000 \sim 40,000$ である。5000未満では、塗膜の強度や耐久性が低い。また、100,000より大きいと溶剤への溶解性や分散性が低い。またスルホン酸基またはそれらの塩を含有するポリ塩化ビニル共重合体の共重合体としては、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル

THIS PAGE IS BLANK (10/10)

無水マレイン酸共重合体等が例示され、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555等が例示される。

【0014】結合剤は、通常、ポリイソシアネート硬化剤により、硬化させられる。樹脂100質量部に対する硬化剤の使用量は0~150質量部、好ましくは0~100質量部、更に好ましくは0~50質量部である。

【0015】磁性層中の結合剤は、強磁性粉末100質量部に対して、通常5~50質量部、好ましくは10~30質量部の範囲で用いられる。なお、磁性層に結合剤として塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリイソシアネートを組み合わせて用いる場合は、全結合剤中に、塩化ビニル系樹脂が5~70質量%、ポリウレタン樹脂が2~50質量%、そしてポリイソシアネートが2~50質量%の範囲の量で含まれるように用いることが好ましい。

【0016】磁性層形成用塗料は、上記成分以外に、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の研磨剤、カーボンブラック等の帯電防止剤、脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、分散剤など通常使用されている添加剤あるいは充填剤を含んでいてもよい。本発明の磁気記録媒体の磁性層は、T<sub>g</sub>が30℃以上、150℃以下であることが、走行耐久性を向上させるという観点から好ましい。さらに磁性層の厚みは、デジタル記録性能を高めるための磁化反転の鋭さという観点から好ましくは0.03~0.5 $\mu$ m、更に好ましくは0.05~0.3 $\mu$ mである。さらに本発明の磁気記録媒体は、角形比が0.82以上であり、かつSFDが0.5以下であることが、高出力、高消去特性という観点から好ましい。

【0017】本発明の磁気記録媒体は、支持体の一方の面或いは両面に無機粉末と結合剤とを含む下層非磁性層と、その上に強磁性粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を設けた磁気記録媒体が好ましいが、それら以外の層、例えば、軟磁性粉末を含む軟磁性層、第2の磁性層、クッション層、オーバーコート層、接着層、保護層、バック層（両面に磁性層を有さない場合）等を有することができる。これらの層は、その機能を有効に発揮することができるように適切な位置に設けることができる。支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、アラミド等の芳香族ポリアミドを含むポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾールなどの公知のフィルムが使用できる。

【0018】上記下層非磁性層に用いられる非磁性無機粉末は、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化合物等の無機化合物や非磁性金属から選択することができる。無機化合物としては、例えば酸化チタン（TiO<sub>2</sub>、TiO）、 $\alpha$ 化率90~

100%の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ -酸化鉄、酸化クロム、酸化亜鉛、酸化すず、酸化タングステン、酸化バナジウム、炭化ケイ素、酸化セリウム、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、二酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、ゲーサイト、水酸化アルミニウムなどを単独又は組合せて使用することができる。特に好ましいのは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン又は酸化鉄である。非磁性金属としては、Cu、Ti、Zn、Al等が挙げられる。これら非磁性粉末の平均粒子径は0.005~2 $\mu$ mであるのが好ましいが、必要に応じて平均粒子径の異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは、平均粒子径が0.01 $\mu$ m~0.2 $\mu$ mの非磁性粉末である。非磁性粉末のpHは6~9であるのが特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1~100m<sup>2</sup>/g、好ましくは5~50m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは7~40m<sup>2</sup>/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.01 $\mu$ m~2 $\mu$ mであるのが好ましい。DBPを用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。比重は1~12、好ましくは3~6である。形状は針状、紡錘状、球状、多面体状、板状のいずれであっても良い。

【0019】非磁性層の結合剤、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は、上記の磁性層のものを適用できる。特に、結合剤量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0020】非磁性層の厚さは、磁性層よりも厚いのが好ましい。また、磁性層を2層有する磁気記録媒体も好ましい。この場合は、例えば上層を0.03~1 $\mu$ m、好ましくは0.05~0.5 $\mu$ mにし、下層を0.5~3 $\mu$ mにすることができる。なお、磁性層を単独で有する場合は、通常0.05~5 $\mu$ m、好ましくは0.05~3 $\mu$ m、さらに好ましくは0.05~1.5 $\mu$ mにする。また、支持体と磁性層の間に軟磁性層を有する場合は、例えば磁性層を0.03~1 $\mu$ m、好ましくは0.05~0.5 $\mu$ mにし、軟磁性層を0.5~3 $\mu$ mにすることができる。

【0021】バック層の厚さは、0.05~0.5 $\mu$ mの範囲内に設定するのが好ましい。

【0022】バック層には、粒状酸化物、カーボンブラックを使用するのが好ましい。走行耐久性を向上させる上で、平均粒子サイズの異なる2種類のカーボンブラックを使用することが有利である。

【0023】本発明の磁気記録媒体は、例えば、乾燥後

THIS PAGE IS BLANK



の層厚が上述の所定の範囲内になるように、走行下にある支持体の表面に塗料を塗布してゆくことによって製造することができる。複数の磁性塗料もしくは非磁性塗料を逐次あるいは同時に重層塗布してもよい。磁性塗料を塗布するための塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。これらについては例えば(株)総合技術センター発行の「最新コーティング技術」(昭和58年5月31日)を参考にできる。

【0024】片面に2以上の層を有する磁気記録媒体を製造するときには、例えば以下の方法を用いることができる。

(1) 磁性塗料の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置によってまず下層を塗布し、下層が乾燥する前に特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置等を用いて、上層を塗布する方法。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報に開示されている塗料通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッド等を用いて、上下層をほぼ同時に塗布する方法。

(3) 特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置等を用いて、上下層をほぼ同時に塗布する方法。

【0025】バック層は、研磨剤、帯電防止剤などの粒状成分とバインダーを有機溶剤に分散したバック層形成用塗料を、磁性層とは反対の面に塗布することによって調製することができる。

【0026】塗布した磁性層は、磁性層中に含まれる強磁性粉末を磁場配向処理した後に乾燥する。磁場配向処理は、当業者に周知の方法によって適宜行うことができる。

【0027】磁性層は、乾燥後にスーパーカレンダーロールなどを用いて表面平滑化処理する。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上する。このため、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。

【0028】カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。

【0029】本発明の磁気記録媒体は、平滑性が良好な表面を有しているのが好ましい。平滑性を良好にするためには、例えば上述したように特定の結合剤を選んで形成した磁性層に上記カレンダー処理を施すのが有効である。カレンダー処理は、カレンダーロールの温度を60~100℃、好ましくは70~100℃、特に好ましくは80~100℃にし、圧力を100~500kg/cm(980~4900N/cm)、好ましくは200~450kg/cm(1960~4410N/cm)、特に好ましくは300~400kg/cm(2940~3920N/cm)にして行う。得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。カレンダー処理を経た磁気記録媒体は、熱処理するのが一般的である。

【0030】また本発明の磁気記録媒体は、光干渉式表面粗さ計で測定した磁性層の中心面表面粗さ(Ra)が測定範囲121μm×92μmの場合には好ましくは5.0nm以下、更に好ましくは4.5nm以下であり、かつ測定範囲1.2mm×0.9mmの範囲には8.5nm以上、21.5nm以下であることが好ましい。このような凹凸を有することで、電磁変換特性と走行耐久性に優れた磁気記録媒体が得られるという利点がある。

【0031】

【実施例】以下、本発明を具体的に実施例により説明するが、本発明はこれに制限されるべきものではない。

#### <磁気テープ作成方法>

##### 実施例1

##### 磁性層用塗料

##### 強磁性鉄粉末

100部

組成 Co/Fe=23.5/100(原子比)、Al/Fe=9.6/100(原子比)、Y/Fe=9.6/100(原子比)

Hc:148kA/m

BET法による比表面積:79m<sup>2</sup>/g

結晶子サイズ:108Å

平均長軸長:0.059μm

os:114A・m<sup>2</sup>/kg

##### 塩化ビニル系共重合体

10部

日本ゼオン製MR-110

THIS PAGE IS BLANK

ポリエステルポリウレタン樹脂 (東洋紡製UR-8300)	6部
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (平均粒子径: 0.15 $\mu$ m)	5部
カーボンブラック (平均粒子径: 0.08 $\mu$ m)	0.5部
3, 5-ジメチル-1-カルボキシフェニルピラゾール (本発明用環式化合物)	0.1部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	5部
メチルエチルケトン	90部
シクロヘキサノン	30部
トルエン	60部

【0032】上記の塗料について、各成分をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネート (日本ポリウレタン (株) 製コロネートL) を5部加え、さらにメチルエ

チルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1  $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性塗布液を調製した。

【0033】

#### 下層非磁性層用塗料

非磁性粉体 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ヘマタイト	80部
平均長軸長: 0.15 $\mu$ m	
BET法による比表面積: 52 m <sup>2</sup> /g	
pH: 8	
タップ密度: 0.8	
DBP吸油量: 27~38 ml/100g、	
表面被覆化合物: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub>	
カーボンブラック	20部
平均一次粒子径: 16 nm	
DBP吸油量: 80 ml/100g	
pH: 8.0	
BET法による比表面積: 250 m <sup>2</sup> /g	
揮発分: 1.5%	
塩化ビニル系共重合体	12部
日本ゼオン製MR-110	
ポリエステルポリウレタン樹脂 (東洋紡製UR-8300)	5部
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (平均粒子径: 0.2 $\mu$ m)	1部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	100部
シクロヘキサノン	50部
トルエン	50部

【0034】上記の塗料について、各成分をオープンニードで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。得られた下層分散液にポリイソシアネート (日本ポリウレタン (株) 製コロネートL) を5部加え、さらにメチルエチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加え、1  $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層塗布液とした。

【0035】得られた下層塗布液を、乾燥後の厚さが1.4  $\mu$ mになるように、その上に磁性層塗布液を乾燥後の厚みが0.1  $\mu$ mとなるように厚さ6  $\mu$ mで中心面平均表面粗さが5 nmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布をおこない、両層がまだ湿潤状態にあるうちに500 G (ガウス) (500 mT) の磁

力をもつ希土類磁石と6000 G (600 mT) の磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールとエポキシ樹脂ロールから構成される7段のカレンダーで温度100℃にて分速200 m/min. で処理を行い、その後、厚み0.5  $\mu$ mのバック層を塗布した。6.35 mmの幅にスリットしたデジタルビデオテープを作成した。なお、塗布は下層塗布液を塗布し乾燥、カレンダー処理を行った後に、その上の磁性塗布液を塗布して配向、乾燥する方法でも良い。

【0036】実施例2~12

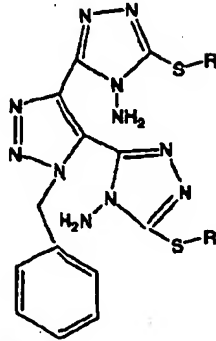
実施例1の磁性層塗料において、本発明用環式化合物の種類及び添加量を表1に記載のものに代えた以外は、実施例1と同様にして試料を作成した。尚、実施例9~1

THIS FOLDER HAS BEEN  
REMOVED FROM THE FILE

2は、下記構造の化合物を用い、置換基Rの種類を表1に示した。

【0037】

【化1】



【0038】比較例1

実施例1の磁性層塗料において、本発明用環式化合物を用いなかった。

比較例2

実施例1の磁性層塗料において、本発明用環式化合物を本発明用以外のベンゾトリアゾールに代えた以外は、実施例1と同様にして試料を作成した。

比較例3

比較例2において、ベンゾトリアゾールの添加量を0.5部に代えた以外は、比較例1と同様にして試料を作成した。

【0039】得られた試料を高温高湿環境（60℃，90%RH，4週間）に保存した。保存前後の試料について、印加磁場10kOe（796kA/m）にて振動式磁力計により静磁気特性を測定し、飽和磁束密度Bsの保持率（%） $\{100 \times (\text{保存前Bs} - \text{保存後Bs}) / \text{保存前Bs}\}$ のにより耐食性を評価した。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

表1

試料	本発明用環式化合物又は比較化合物	添加量（部）	飽和磁束密度保持率（%）
実施例1	3,5-ジメチル-1-p-カルボキシフェニルピラゾール	0.1	90
実施例2	〃	0.5	98
実施例3	4,5-ジフェニル-2-メルカプトイミダゾール	0.1	88
実施例4	〃	0.5	93
実施例5	ヒステジン	0.1	83
実施例6	〃	0.5	94
実施例7	2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	0.1	88
実施例8	〃	0.5	92
実施例9	R:メチル基	0.1	93
実施例10	〃	0.5	97
実施例11	R:エチル基	0.1	98
実施例12	〃	0.5	100
比較例1	無し	無し	68
比較例2	ベンゾトリアゾール	0.1	77
比較例3	〃	0.5	83

【0041】実施例に示すように、酸性の吸着サイトを導入した化合物である本発明用環式化合物を用いた実施例、特に分子を大きくした化合物を用いた実施例9から12では磁気記録媒体の経時保存による飽和磁束密度の劣化が抑制されたことが明らかである。

【0042】

【発明の効果】本発明は酸性の吸着サイトを有する含窒素複素環式化合物を強磁性金属粉末と結合剤を含む磁性層に用いることにより、磁気記録媒体の抗酸化性を大幅に向上させ、保存安定性のよい磁気記録媒体を得ることができる。

1713 1111 1111 1111

**BI**

Japanese Kokai Patent Application No. P2002-123925A

---

Job No.: 166-89268

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. P2002-123925A

Int. Cl.<sup>7</sup>: G 11 B 5/708  
Filing No.: P2000-313763  
Filing Date: October 13, 2000  
Publication Date: April 26, 2002  
No. of Claims: 1 (Total of 7 pages; OL)  
Examination Request: Not filed

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Applicant: 000005201  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
210 Nakanuma,  
Minami-Ashigara-shi,  
Kanagawa-ken  
Inventor: Kazuko Hanai  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
2-12-1 Ogi-cho, Odawara-shi,  
Kanagawa-ken  
Agents: 100105647  
Masahira Oguri, patent attorney, and  
4 others

Abstract

Objective

The present invention provides a magnetic recording medium that inhibits deterioration over time due to the oxidation of ferromagnetic metal powder contained in a magnetic layer and prevents the deterioration of magnetic characteristics due to storage.



### Means to solve

A magnetic recording medium characterized by having a magnetic layer containing a ferromagnetic metal powder and a binder on a support, wherein a nitrogen-containing heterocyclic compound having acidic adsorption sites is contained in said magnetic layer.

### Claim

A magnetic recording medium characterized by having a magnetic layer containing a ferromagnetic metal powder and a binder on a support, a nitrogen-containing heterocyclic compound having acidic adsorption sites being contained in said magnetic layer.

### Detailed explanation of the invention

[0001]

#### Technical field of the invention

The present invention relates to a magnetic recording medium provided with a coated layer containing a magnetic layer consisting of a ferromagnetic metal powder and a binder on a support.

[0002]

#### Prior art

Applications for coated magnetic recording media such as data use and backup use have expanded. As magnetic media, metal magnetic media composed of alloys with iron as the major component have been used. In these fields, reliability in relation to storage is very important. Since metal magnetic media contain a metal, oxidation is a possibility. As a countermeasure, the surface of the magnetic body can be gradually oxidized, and then a silane coupling agent, a titanium coupling agent or other organic coupling agent and a low molecular weight organic compound containing polar groups or a binder can be adsorbed to coat the surface of the magnetic body and thus improve the oxidation resistance. If an organic compound is blended into the magnetic layer, the corrosion resistance is improved. It is known that, if imidazole, triazole or other nitrogen-containing heterocyclic compounds are blended into the magnetic layer, the corrosion resistance is improved. For example, a magnetic recording medium containing the previously mentioned nitrogen-containing heterocyclic compounds, an alkenylsuccinic acid or its salt or anhydride, a polyurethane resin containing a sulfonic acid metal base, and a polyvinyl chloride copolymer resin containing a sulfonic acid metal base, as well as a ferromagnetic alloy powder with iron as the major component is disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-54363. However, in regard to conventional magnetic recording media using super-microparticle metal magnetic bodies, the effectiveness of the

nitrogen-containing heterocyclic compounds in corrosion resistance is insufficient. The reason is that, since the nitrogen-containing heterocyclic compounds are basic, the amount of adsorption is low with respect to the conventional magnetic bodies which have many basic sites. Therefore, it is believed that coverage of the magnetic body is insufficient and effectiveness cannot be exhibited. In other words, for the magnetic recording media, high capacity and high density have been pursued steadily, and the magnetic bodies have been refined to micro size. However, due to an increase in the specific surface area by the refining of the magnetic bodies, the magnetic bodies instead become readily oxidizable. Nevertheless, in terms of reliability, an even longer-term storage stability has been pursued. Furthermore, an improvement in oxidation resistance has also been pursued.

[0003]

Problems to be solved by the invention

The present invention has the objective of providing a magnetic recording medium that inhibits deterioration over time due to oxidation of ferromagnetic metal powder contained in a magnetic layer and prevents the deterioration of magnetic characteristics due to storage.

[0004]

Means to solve the problems

The present invention is a magnetic recording medium characterized by having a magnetic layer containing a ferromagnetic metal powder and a binder on a support, wherein a nitrogen-containing heterocyclic compound having acidic adsorption sites is contained in said magnetic layer. The preferred embodiments of the present invention are below.

(1) A magnetic recording medium as a ferromagnetic body characterized by the fact that the surface of the ferromagnetic metal powder mentioned previously is subjected to a treatment with a sintering inhibitor containing a rare-earth element including Al [sic] and/or Y.

(2) A magnetic recording medium characterized by the fact that the average major axis length of the ferromagnetic metal powder mentioned previously is 0.04-0.10  $\mu\text{m}$ .

(3) A magnetic recording medium characterized by the fact that the binder mentioned previously contains sulfonic acid groups or their salts and contains a polyurethane resin and a polyvinyl chloride copolymer.

[0005]

In the present invention, in order to facilitate the adsorption of pyrrole, imidazole, triazole, tetrazole and other nitrogen-containing heterocyclic compounds onto conventional super-microparticle ferromagnetic metal powders having many basic sites, it has been discovered

that the corrosion resistance of the ferromagnetic metal powders is remarkably improved if a compound having the skeleton of the nitrogen-containing heterocyclic compounds as such and provided with acidic adsorption sites for adsorption on the basic sites of said magnetic body in the molecules is used. In other words, the present invention is characterized by the fact that a nitrogen-containing heterocyclic compound having acidic adsorption sites (to be called hereafter "cyclic compound for use in the present invention") is contained in the magnetic layer. The acidic adsorption sites of the cyclic compound for use in the present invention refer to specific positions or groups of the cyclic compound for use in the present invention that have a property of adsorption to the basic sites of the ferromagnetic metal powder. The basic sites of the ferromagnetic metal powder are present on the surface and refer to positions for the adsorption of stearic acid.

[0006]

As functional groups useful as the adsorption sites of the cyclic compound for use in the present invention, for example,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  (phenolic),  $-\text{SH}$ ,  $-\text{O}-$ , epoxy group,  $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{CONHOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  and so on can be mentioned. As these adsorption sites, one or more sites alone or a combination of types per molecule of the cyclic compound for use in the present invention can be utilized. Furthermore, the cyclic compound for use in the present invention with different ring structures can be used alone or in combination. As the hetero ring of the nitrogen-containing heterocyclic compound bonded to the acidic adsorption sites mentioned previously, a 5- or 6-membered ring containing at least one nitrogen atom can be mentioned. Furthermore, as constituent atoms of said ring, carbon atoms and nitrogen atoms are preferred. In addition, hetero atoms such as oxygen atoms, sulfur atoms, and so on can also be contained. Moreover, the nitrogen-containing heterocyclic portion of the cyclic compound for use in the present invention may have a single ring, multiple rings or condensed rings. As the condensed rings, carbon aromatic rings or hetero rings are acceptable. As such hetero rings, pyrrole, imidazole, triazole, tetrazole, pyrazole, benzimidazole, benzotriazole, benzothiazole, and so on can be mentioned.

[0007]

Furthermore, if the basic region with the previously mentioned nitrogen-containing hetero ring as the constituent element for the cyclic compound for use in the present invention is enlarged, the coverage area of the cyclic compound for use in the present invention on the surface of the ferromagnetic metal powder will increase by the adsorption action onto the ferromagnetic metal powder via the acidic adsorption sites. This is effective to improve the oxidation resistance of the ferromagnetic metal powder. In order to enlarge the basic region of

the cyclic compound for use in the present invention, the provision of multiple nitrogen-containing hetero rings in one molecule can be mentioned.

[0008]

For the ferromagnetic metal powder that can be used appropriately with the cyclic compound for use in the present invention, the amount of adsorption of stearic acid is preferably  $5\text{--}15\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , more preferably  $7\text{--}10\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Furthermore, the amount of adsorption of stearylamine as an index of acidic sites present on the surface of the ferromagnetic metal powder is preferably  $1\text{--}4\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , more preferably  $1\text{--}3\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . As the ferromagnetic metal powders having the amount of adsorption of stearic acid mentioned previously, those subjected to a treatment with a sintering inhibitor containing rare-earth elements including Al and/or Y on the surface of the ferromagnetic metal powders can be exemplified. Those with the formation of oxide layers containing rare-earth elements including Al and/or Y on the surface are preferred. As the ferromagnetic metal powders, those with Fe as the major component are preferred. Those with the presence of 5-15 at% Al on the surface and 1-15 at% rare-earth elements including Y with respect to 100 at% Fe are preferred. The ferromagnetic metal powder subjected to a treatment with a sintering inhibitor containing rare-earth elements including Al and/or Y can be obtained by, for example, the addition of a sintering inhibitor containing Al and an aqueous solution of a compound of rare-earth elements including Y into a suspension of getite, mixing to prepare a getite suspension containing these, granulation of said suspension, drying, reduction, and then slow oxidation.

[0009]

The cyclic compound for use in the present invention is appropriate for a ferromagnetic metal powder of a micro size. The average major axis length of the ferromagnetic metal powder is preferably in the range of  $0.04\text{--}0.10\text{ }\mu\text{m}$ , even more preferably  $0.04\text{--}0.08\text{ }\mu\text{m}$ . The pH of the ferromagnetic metal powder is preferably above 7. Furthermore, as the ferromagnetic metal powders, within the range of less than 20 mass%, aluminum, silicon, sulfur, scandium, titanium, vanadium, chromium, manganese, copper, zinc, yttrium, molybdenum, rhodium, palladium, gold, tin, antimony, boron, barium, tantalum, tungsten, rhenium, silver, lead, phosphorus, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, tellurium, bismuth and so on can be contained. Furthermore, a ferromagnetic metal powder containing, for example, 10-40 at% Co, the range mentioned previously of Al, and 1-15 at% Y with respect to 100 at% Fe is preferred from the viewpoint of low sintering and excellent dispersion characteristics. Moreover, it is also acceptable that the ferromagnetic metal powder contains a small amount of water, a hydroxide or an oxide.

[0010]

Furthermore, the fact that the average major axis length of the ferromagnetic metal powder is in the range mentioned previously and the crystallite is 80-230 Å is preferred from the viewpoints of high packing of the magnetic powder and low noise. Moreover, the fact that the ferromagnetic metal powder has a magnetic field strength of 1500-3500 Oe (119-279 kA/m) and a saturated magnetization ( $\sigma_s$ ) of 100-180 A·m<sup>2</sup>/kg is preferred from the viewpoints of a low recording demagnetization loss and the prevention of a reduction in the amount of magnetization due to thermal sway. Furthermore, the fact that the specific surface of the ferromagnetic metal powder by the BET method (SBET) is 50-85 m<sup>2</sup>/g is preferred from the viewpoints of the appropriate dispersed solution viscosity and the affinity with the binder. The methods for the manufacture of these ferromagnetic metal powders are conventional. The ferromagnetic metal powders for use in the present invention can also be manufactured by conventional methods.

[0011]

There are no special restrictions on the shapes of the ferromagnetic metal powders. In general, the powders can be needle-shaped, granular, block-shaped, rice grain-shaped (or spindle-shaped), tabular and so on. In particular, needle-shaped or spindle-shaped ferromagnetic powders are preferably used. Depending on the type of ferromagnetic metal powder, the cyclic compound for use in the present invention is used in the range of preferably 0.01-10 parts by mass, more preferably 0.05-3 parts by mass, with respect to 100 parts by mass of the ferromagnetic metal powder. The cyclic compound for use in the present invention may be used during the preparation of the magnetic coating material or a material obtained by the treatment of the ferromagnetic metal powder with the cyclic compound for use in the present invention beforehand may be used during the preparation of the magnetic coating material. For treatment, conventional surface treating means can be used appropriately. For example, immersion of the ferromagnetic metal powder in a solution obtained by the dissolution of the cyclic compound for use in the present invention in an organic solvent, and so on can be exemplified.

[0012]

There are no special restrictions on the binders that can be used in the present invention. In order to ascertain the dispersion characteristics of the ferromagnetic metal powder, it is preferable that they contain polyurethane resins and polyvinyl chloride copolymers containing sulfonic acid groups or their salts. As structures of the polyurethane resins containing sulfonic acid groups or their salts, polyester polyurethane, polyether polyurethane, polyether polyester polyurethane, polycarbonate polyurethane, polyester polycarbonate polyurethane, polycaprolactone polyurethane and other conventional materials can be used. Bylon

[transliterated] UR 8200, UR 8300, UR-8700 and so on manufactured by Toyo Spinning Co. can be exemplified.

[0013]

The content of hydroxyl groups in the polyurethane resin is preferably 3-20 groups per molecule, more preferably 4-5 groups per molecule. The number-average molecular weight ( $M_n$ ) of the polyurethane resin is preferably 5000-100,000, more preferably 10,000-50,000, especially preferably 20,000-40,000. If it is less than 5000, the strength and the durability of the coated film will be low. Furthermore, if it is more than 100,000, dissolution characteristics and dispersion characteristics in the solvent will be low. Moreover, as copolymers of the polyvinyl chloride copolymers containing sulfonic acid groups or their salts, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer, vinyl chloride-vinyl acetate-maleic anhydride copolymer, and so on can be exemplified. MR-104, MR-105, MR 110, MR 100, MR 555 and so on can be exemplified.

[0014]

The binder is generally set with a polyisocyanate setting agent. The amount of usage of the setting agent with respect to 100 parts by mass of resin is 0-150 parts by mass, preferably 0-100 parts by mass, even more preferably 0-50 parts by mass.

[0015]

The binder in the magnetic layer is used generally in the range of 5-50 parts by mass, preferably 10-30 parts by mass, with respect to 100 parts by mass of the ferromagnetic powder. As the binder in the magnetic layer, in the case of using a combination of vinyl chloride resin, polyurethane resin, and polyisocyanate, this is preferably used so that the vinyl chloride resin is contained at an amount in the range of 5-70 mass%, the polyurethane resin is 2-50 mass %, and the polyisocyanate is 2-50 mass%, in the total amount of binder.

[0016]

The coating materials for the formation of the magnetic layer may contain, in addition to those mentioned previously,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  or other abrasive agents, carbon black or other electrostatic inhibitors, fatty acids, fatty acid esters, silicone oils or other lubricants, dispersants, and other commonly used additives or fillers. The fact that the  $T_g$  of the magnetic layer of the magnetic recording medium of the present invention is higher than 30°C and lower than 150°C is preferred from the viewpoint of an improvement in the running durability. Furthermore, the thickness of the magnetic layer is preferably 0.03-0.5  $\mu m$ , more preferably 0.05-0.3  $\mu m$ , from the

viewpoint of the sharpness of the magnetization inversion for increasing the digital recording performance. Furthermore, the fact that the aspect ratio of the magnetic recording medium of the present invention is more than 0.82 and the SFD is less than 0.5 is preferred from the viewpoints of high output and high erasing characteristics.

[0017]

The magnetic recording medium of the present invention is preferably provided with a bottom nonmagnetic layer containing an inorganic powder and a binder, and a magnetic layer with the dispersion of a binder in a ferromagnetic powder, on one side or both sides of a support. However, in addition to these layers, it is possible to have, for example, a soft magnetic layer containing a soft magnetic powder, a second magnetic layer, a cushion layer, an overcoat layer, an adhesion layer, a protective layer, a back layer (in the case of having no magnetic layer on both sides), etc. These layers can be installed at appropriate positions so that their functions can be exhibited effectively. As the supports, polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate or other polyesters, polyolefins, cellulose triacetate, polycarbonate, polyamide containing aramide or other aromatic polyamides, polyimide, polyamide-imide, polysulfone, polybenzoxazole or other conventional films can be used.

[0018]

The nonmagnetic inorganic powder used in the bottom nonmagnetic layer mentioned previously can be selected from a metal oxide, a metal carbonate, a metal sulfate, a metal nitride, a metal carbide, a metal sulfide and other inorganic compounds or nonmagnetic metals. As the inorganic compounds, for example, titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ),  $\alpha$ -alumina with an  $\alpha$  formation percentage of 90-100%,  $\beta$ -alumina,  $\gamma$ -alumina,  $\alpha$ -iron oxide, chromium oxide, zinc oxide, tin oxide, tungsten oxide, vanadium oxide, silicon carbide, cerium oxide, corundum, silicon nitride, titanium carbonate, silicon dioxide, magnesium oxide, zirconium oxide, boron nitride, calcium carbonate, calcium sulfate, barium sulfate, molybdenum disulfide, getite, aluminum hydroxide and so on can be used alone or in combination. Titanium dioxide, zinc oxide, iron oxide, and barium sulfate are especially preferred. Titanium dioxide and iron oxide are even more preferred. As the nonmagnetic metals, Cu, Ti, Zn, Al and so can be mentioned. It is preferable that the average particle diameter of the nonmagnetic powders is 0.005-2  $\mu\text{m}$ . If necessary, nonmagnetic powders with different average particle diameters may be combined, or the particle diameter distribution can be widened even for nonmagnetic powders alone to achieve the same effectiveness. Nonmagnetic powders with an average particle diameter of 0.01  $\mu\text{m}$  to 0.2  $\mu\text{m}$  are especially preferred ones. It is especially preferable that the pH of the nonmagnetic powders is 6-9. The specific surface of the nonmagnetic powders is 1-100  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferably 5-50  $\text{m}^2/\text{g}$ , more

preferably 7-40 m<sup>2</sup>/g. It is preferable that the crystallite size of the nonmagnetic powders is 0.01  $\mu$ m to 2  $\mu$ m. The amount of oil absorption using DBP is 5-100 mL/100 g, preferably 10-80 mL/100 g, more preferably 20-60 mL/100 g. The specific gravity is 1-12, preferably 3-6. The powders can be needle-shaped, spindle-shaped, spherical, polyhedral, and tubular.

[0019]

As binders, lubricants, dispersants, additives, solvents, dispersing methods, and other matters regarding the nonmagnetic layers, those for the magnetic layers mentioned previously can be used appropriately. In particular, in regard to the amount and the type of binder, the amounts and the types of additive and the dispersant, conventional technologies can be used appropriately.

[0020]

It is preferable that the thickness of the nonmagnetic layer is larger than that of the magnetic layer. Furthermore, a magnetic recording medium having two magnetic layers is also preferred. In this case, for example, the upper layer is preferably 0.03-1  $\mu$ m, preferably 0.05-0.5  $\mu$ m, and the bottom layer is 0.5-3  $\mu$ m. In the case of the magnetic layer alone, it is generally 0.05-5  $\mu$ m, preferably 0.05-3  $\mu$ m, more preferably 0.05-1.5  $\mu$ m. In the case of having a soft magnetic layer between the support and the magnetic layer, for example, the magnetic layer may be 0.03-1  $\mu$ m, preferably 0.05-0.5  $\mu$ m, and the soft magnetic layer is 0.5-3  $\mu$ m.

[0021]

It is preferable to set the thickness of the back layer within the range of 0.05-0.5  $\mu$ m.

[0022]

It is preferable to use a granular oxide or carbon black in the back layer. In order to improve the running durability, it is advantageous to use two types of carbon black with different average particle sizes.

[0023]

The magnetic recording medium of the present invention can be manufactured by, for example, coating the coating materials on the surface of the support while in motion so that the layer thickness after drying is within the specified ranges mentioned previously. Multiple magnetic coating layers or nonmagnetic coating layers may be subjected to double layer coating sequentially or simultaneously. As coating machines for coating of the magnetic coating layers, an air doctor coater, a blade coater, a rod coater, an extrusion coater, an air knife coater, a



squeeze coater, an impregnation coater, a reverse roll coater, a transfer roll coater, a gravure coater, a kiss coater, a cast coater, a spray coater, a spin coater and so on can be utilized. In regard to these, please refer to, for example, "Newest coating technologies" (May 31, 1983) issued by Sogo Technology Center Co., Ltd.

[0024]

When a magnetic recording medium having two or more layers on one side is to be manufactured, for example, the following methods can be used.

(1) A method in which the bottom layer is first coated with a gravure, roll, blade, extrusion or other coating apparatus commonly used in coating of magnetic coating layers; before the bottom layer is dried, the upper layer is coated by using a support pressurization type extrusion coating apparatus or the like disclosed in Japanese Kokoku Patent No.

Hei 1[1989]-46186, Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 60[1985]-238179, Hei 2[1990]-265672, etc.

(2) A method for coating of the bottom and upper layers virtually simultaneously by using one coating head having two coating material passing slits or the like disclosed in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 63[1988]-88080, Hei 2[1990]-17971, Hei 2[1990]-265672.

(3) A method for coating of the bottom and upper layers virtually simultaneously by using an extrusion coating apparatus provided with a backup roll disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 2[1990]-174965, or the like.

[0025]

The back layer can be prepared by coating a back layer formation coating material obtained by the dispersion of an abrasive agent, an electrostatic inhibitor or other granular components and a binder into an organic solvent, on the side opposite to the magnetic layer.

[0026]

The coated magnetic layer is dried after magnetic field orientation treatment of the ferromagnetic powder contained in the magnetic layer. The magnetic field orientation treatment can be carried out appropriately by methods widely known to those in the industry.

[0027]

After drying, the magnetic layer is subjected to surface smoothening treatment by using a supercalender roll or the like. By carrying out the surface smoothening treatment, voids formed due to removal of the solvent during drying are destroyed and the packing ratio of the

ferromagnetic powder inside the magnetic layer is improved. Therefore, a magnetic recording medium with high electromagnetic conversion characteristics can be obtained.

[0028]

As calender treating rolls, epoxy, polyimide, polyamide, polyamide-imide, or other heat-resistant plastic rolls are used. Furthermore, the treatment can also be carried out with metal rolls.

[0029]

It is preferable that the magnetic recording medium of the present invention has a surface with good smoothness. In order to improve the smoothness, it is effective, for example, to implement the previously mentioned calender treatment on the magnetic layer formed by the selection of a specific binder as described previously. The calender treatment is performed at a calender roll temperature of 60-100°C, preferably 70-100°C, especially preferably 80-100°C, and at a pressure of 100-500 kg/cm (980-4900 N/cm), preferably 200-450 kg/cm (1960-4410 N/cm), especially preferably 300-400 kg/cm (2940-3920 N/cm). The magnetic recording medium obtained can be cut into a desired size by using a cutter or the like. The magnetic recording medium after passing through the calender treatment is generally subjected to a heat treatment.

[0030]

Furthermore, for the magnetic recording medium of the present invention, the center plane surface roughness (Ra) of the magnetic layer measured with a light interference type surface roughness meter is preferably less than 5.0 nm, more preferably less than 4.5 nm, in the case of a measured range of 121  $\mu\text{m}$  x 92  $\mu\text{m}$ . In the case of a measured range of 1.2 mm x 0.9 mm, it is preferably more than 8.5 nm and less than 21.5 nm. By having such concave-convex portions like these, there is an advantage in which a magnetic recording medium excellent in electromagnetic conversion characteristics and running durability can be obtained.

[0031]

#### Application examples

The present invention will be further explained specifically with application examples in the following. However, the present invention is not to be restricted to these.

## Magnetic tape preparation method

Application Example 1

## Magnetic layer coating material

Ferromagnetic iron powder	100 parts
---------------------------	-----------

Composition Co/Fe = 23.5/100 (atomic ratio), Al/Fe = 9.6/100 (atomic ratio), Y/Fe = 9.6/100 (atomic ratio)

Hc: 148 kA/m

Specific surface by the BET method: 79 m<sup>2</sup>/g

Crystallite size: 108 Å

Average major axis length: 0.059 μm

σs: 114 A·m<sup>2</sup>/kg

Vinyl chloride type copolymer	10 parts
-------------------------------	----------

MR-110 manufactured by Nippon Zeon

Polyester polyurethane resin (UR-8300, manufactured by Toyo Spinning) 6 parts

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (average particle diameter: 0.15 μm) 5 parts

Carbon black (average particle diameter: 0.08 μm) 0.5 part

3, 5-Dimethyl-1-carboxyphenylpyrazole 0.1 part

(the cyclic compound for use in the present invention)

Butyl stearate 1 part

Stearic acid 5 parts

Methyl ethyl ketone 90 parts

Cyclohexanone 30 parts

Toluene 60 parts

[0032]

For the coating material mentioned previously, the various components were kneaded with an open kneader and dispersed by using a sand mill. To the dispersed solution obtained, 5 parts of polyisocyanate (Coronate L, manufactured by Nippon Polyurethane Co., Ltd.) were added. Furthermore, 40 parts of the methyl ethyl ketone and cyclohexanone mixed solvent were added. By filtration using a filter having an average pore diameter of 1 μm, a magnetic coating solution was prepared.

[0033]

Bottom nonmagnetic layer coating material

Nonmagnetic powder α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematite	80 parts
--	----------

Average major axis length: 0.15 μm

Specific surface by the BET method: 52 m <sup>2</sup> /g	
pH: 8	
Tap density: 0.8	
DBP oil absorption amount: 27-38 mL/100 g	
Surface covering compounds: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	
Carbon black	20 parts
Average primary particle diameter: 16 nm	
DBP oil absorption amount: 80 mL/100 g	
pH: 8.0	
Specific surface by the BET method: 250 m <sup>2</sup> /g	
Volatile matter: 1.5%	
Vinyl chloride type copolymer	12 parts
MR-110 manufactured by Nippon Zeon	
Polyester polyurethane resin (UR-8300, manufactured by Toyo Spinning)	5 parts
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (average particle diameter: 0.2 μm)	1 part
Butyl stearate	1 part
Stearic acid	1 part
Methyl ethyl ketone	100 parts
Cyclohexanone	50 parts
Toluene	50 parts

## [0034]

For the coating material mentioned previously, the various components were kneaded with an open kneader and dispersed by using a sand mill. To the bottom layer dispersed solution obtained, 5 parts of polyisocyanate (Coronate L, manufactured by Nippon Polyurethane Co., Ltd.) were added. Furthermore, 40 parts of the methyl ethyl ketone and cyclohexanone mixed solvent were added. By filtration using a filter having an average pore diameter of 1 μm, a bottom layer coating solution was obtained.

## [0035]

Simultaneous double layer coating was conducted on a polyethylene terephthalate support having a thickness of 6 μm and a center plane average surface roughness of 5 nm for the bottom layer coating solution obtained so that the thickness after drying was 1.4 μm and for the magnetic layer coating solution on top of it so that the thickness after drying was 0.1 μm. While both layers were still wet, orientation was carried out with a rare-earth magnet having a magnetic field of 5000 G (gauss) (500 mT) and a solenoid having a magnetic field of 6000 G (600 mT).

After drying, treatment was carried out at a temperature of 100°C and a speed of 200 m/min with a 7-stage calender consisting of metal rolls and epoxy resin rolls. Then, a back layer with a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$  was coated. A digital videotape slit to a width of 6.35 mm was prepared. For coating, it is also acceptable to use a method in which the bottom layer coating solution is coated, dried, subjected to the calender treatment, the magnetic coating solution is then coated on top of this, orientated, and dried.

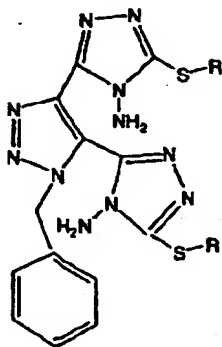
[0036]

#### Application Examples 2-12

Samples were prepared in the same manner as in Application Example 1 except that the types and the amounts of addition of the cyclic compounds for use in the present invention were those shown in Table 1 in the magnetic layer coating material of Application Example 1. In Application Examples 9-12, the compounds of the following structure were used, where the types of the substituent group R are shown in Table 1.

[0037]

[Structure 1]



[0038]

#### Comparative Example 1

In the magnetic layer coating material of Application Example 1, the cyclic compound for use in the present invention was not employed.

#### Comparative Example 2

A sample was prepared in the same manner as in Application Example 1 except that the cyclic compound for use in the present invention was replaced by benzotriazole, which is outside

the scope of the present invention, in the magnetic layer coating material of Application Example 1.

### Comparative Example 3

A sample was prepared in the same manner as in Comparative Example 1 except that the amount of addition of benzotriazole used in Comparative Example 2 was changed to 0.5 part.

[0039]

The samples obtained were stored in a high temperature, high humidity environment (60°C, 90% RH, for 4 weeks). The electrostatic characteristics of the samples were measured before and after storage with a vibration type magnetic potential meter at an applied magnetic field strength of 10 kOe (796 kA/m). Corrosion resistance was evaluated by the retention ratio (%) of the saturation magnetic flux density Bs according to  $[100 \times (Bs \text{ before storage} - Bs \text{ after storage}) / Bs \text{ before storage}]$ . The results are shown in Table 1.

[0040]

Table 1

① 試料	② 本発明用環式化合物又は比較化合物	③ 添加量 (部)	④ 飽和磁束密度保持率 (%)
実施例 1	3, 5-ジメチル-1-p-カルボキシフェニルピラゾール (6)	0.1	90
実施例 2	//	0.5	98
実施例 3	4, 5-ジフェニル-2-メルカプトイミダゾール (7)	0.1	88
実施例 4	//	0.5	93
実施例 5	ヒスチジン (8)	0.1	83
実施例 6	//	0.5	94
実施例 7	2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール (9)	0.1	88
実施例 8	//	0.5	92
実施例 9	R: メチル基 (10)	0.1	93
実施例 10	//	0.5	97
実施例 11	R: エチル基 (11)	0.1	98
実施例 12	//	0.5	100
比較例 1	無し (13)	無し (13)	68
比較例 2	ベンゾトリアゾール (14)	0.1	77
比較例 3	//	0.5	83

Key: 1 Sample  
2 Cyclic compound for use in the present invention or comparative compound

- 3 Amount of addition (parts)
- 4 Retention ratio (%) of the saturation magnetic flux density
- 5 Application Example
- 6 3, 5-Dimethyl-1-p-carboxyphenylpyrazole
- 7 4, 5-Diphenyl-2-mercaptoimidazole
- 8 Histidine
- 9 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole
- 10 R = methyl group
- 11 R = ethyl group
- 12 Comparative Example
- 13 None
- 14 Benzotriazole

[0041]

As shown in the application examples, the deterioration in the saturation magnetic flux density due to storage was inhibited for application examples using the cyclic compounds for use in the present invention with introduced acidic adsorption sites, especially for Application Examples 9-12 using compounds of enlarged molecules.

[0042]

Effect of the invention

In the present invention, by using nitrogen-containing heterocyclic compounds having acidic adsorption sites in magnetic layers containing ferromagnetic metal powders and binders, magnetic recording media with substantial improvement in the oxidation resistance of the magnetic recording media and good storage stability can be obtained.

THIS PAGE IS BLANK



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (etc)

THIS PAGE BLANK (etc)